PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-198907
(43)Date of publication of application : 06.08.1996

(51)Int.Cl. C08F 2/48
C08K 3/22
C08K 5/00
C09J 4/02
C09J 7/02

(21)Application number : 07-011924
(22)Date of filing : 27.01.1995

(71)Applicant : SONY CHEM CORP
(72)Inventor : TAKAHASHI SATOSHI
ARAKI NOBORU

(54) ULTRAVIOLET POLYMERIZATION TYPE FRAME RETARDANT TACKY AGENT COMPOSITION AND FLAME RETARDANT DOUBLE-SIDE TACKEY TAPE

(57)Abstract:
PURPOSE: To obtain an ultraviolet polymerization type flame retardant tacky agent composition, excellent in heat resistance and satisfying the specification of UL94 required for electrical and electronic equipment and a flame retardant double-side tacky tape using the tacky agent.
CONSTITUTION: This ultraviolet polymerization type tacky agent composition comprises an alkyl (meth)acrylate monomer having a 4-14C alkyl group, a monofunctional monomer copolymerizable with the alkyl (meth)acrylate monomer, a polyfunctional oligoacrylate having ≥ 300 molecular weight, an aromatic flame retardant in which the aromatic ring is brominated, antimony trioxide and a photopolymerization initiator. Furthermore, this flame retardant double-side tacky tape is obtained by coating a release substrate with the tacky agent composition and polymerizing the tacky agent composition with ultraviolet rays.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平8－198907

(43)公開日　平成８年(1996)８月６日

(51)Int.Cl.[6]		識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｃ０８Ｆ	2/48	ＭＤＪ			
Ｃ０８Ｋ	3/22				
	5/00				
Ｃ０９Ｊ	4/02	ＪＢＬ			
	7/02	ＪＫＰ			

審査請求　未請求　請求項の数６　ＯＬ　（全５頁）

(21)出願番号　特願平7－11924

(22)出願日　平成７年(1995)１月27日

(71)出願人　000108410
ソニーケミカル株式会社
東京都中央区日本橋室町１丁目６番３号

(72)発明者　高橋　敏
栃木県鹿沼市さつき町12－３　ソニーケミカル株式会社内

(72)発明者　荒木　登
栃木県鹿沼市さつき町12－３　ソニーケミカル株式会社内

(54)【発明の名称】　紫外線重合型難燃性粘着剤組成物及び難燃性両面粘着テープ

(57)【要約】　（修正有）

【目的】　耐熱性に優れ、電気・電子機器に要求されるＵＬ９４の規格を満足する紫外線重合型難燃性粘着剤及びそれを用いた難燃性両面粘着テープ。

【構成】　アルキル基の炭素数が４～１４個の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー、この（メタ）アクリル酸エステルモノマーと共重合可能な単官能モノマー、分子量３００以上の多官能オリゴアクリレート、芳香族環を臭素化した芳香族系の難燃剤、三酸化アンチモン及び光重合開始剤からなる紫外線重合型粘着剤組成物。前記粘着剤組成物を剥離基材に塗布、紫外線重合して得た難燃性両面粘着テープ。

【整理番号】ＳＣＰ９４００４０
【特許請求の範囲】
【請求項１】　（メタ）アクリル酸アルキルエステル、これと共重合可能なエチレン性不飽和結合基を含有する化合物及び光重合開始剤からなる紫外線重合型粘着剤組成物に芳香族環を臭素化した難燃剤及び三酸化アンチモンを配合したことを特徴とする紫外線重合型難燃性粘着剤組成物。
【請求項２】　（メタ）アクリル酸アルキルエステル、これと共重合可能なエチレン性不飽和結合基を含有する化合物１００重量部に対し芳香族環を臭素化した難燃剤を４０重量部から１００重量部及び三酸化アンチモンを５重量部から２０重量部を配合したことを特徴とする請求項１記載の紫外線重合型難燃性粘着剤組成物。
【請求項３】　前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数が４～１４個であることを特徴とする請求項１記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
【請求項４】　前記エチレン性不飽和結合基を含有する化合物は分子量３００以上の多官能オリゴアクリレートを含有することを特徴とする請求項１記載の紫外線重合型粘着剤組成物。
【請求項５】　前記分子量３００以上の多官能性オリゴアクリレートはヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグライコールジアクリレートであることを特徴とする請求項１記載の紫外線硬化型粘着剤組成物。
【請求項６】剥離基材上に形成した請求項１記載の粘着剤組成物を紫外線で重合させたことを特徴とする両面粘着テープ。
【０００１】
【発明の詳細な説明】
【産業上の利用分野】この発明は、紫外線重合型難燃性粘着剤組成物及び剥離基材上に形成した紫外線重合型難燃性粘着剤組成物からなる層を紫外線を照射して重合した両面粘着テープに関する。
【０００２】
【従来の技術】高分子材料を難燃化するために、臭素系、塩素系、リン系の化合物や無機系の難燃剤を使用することはよく知られている。アクリル系粘着剤の難燃化にもこの技術が一般的に用いられている。臭素系難燃剤としては、脂肪族、脂環族や芳香族化合物を臭素化したものがある。塩素系難燃剤には塩化パラフィンや塩素化ポリエチレンなどの塩素化物がある。リン系の難燃剤としては、リン酸エステルやハロゲンを含むリン酸エステルが使用されている。臭素や塩素を含むハロゲン系の難燃剤は水酸化アルミニウムのような無機系の充填材を併用することによって難燃性を向上させることができる。アクリル系の粘着剤を難燃化する方法はアクリル系粘着剤溶液に難燃剤を溶解又は分散させるのが一般的である。この難燃剤含有粘着剤溶液を基材上に塗布して難燃性粘着テープが製造されている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】難燃剤を溶解又は分散したアクリル系粘着剤溶液は難燃剤が沈降し易いので、粘着剤の均一な塗工が難しく、得られた粘着テープの難燃性にもばらつきが多い。一方難燃性アクリル系粘着剤溶液を塗布、乾燥すると発泡し易いので、２００μｍ以上の厚さの外観のきれいな難燃性両面粘着テープを得ることは困難である。ハロゲン化合物は、光に当たると分解し易い。ハロゲン系の難燃剤は分解すると粘着剤の硬化反応を阻止したり、架橋剤として作用し粘着性を低下させたり、粘着剤の黄変の原因となったりする。臭素や塩素の脂肪族化合物やリン系の化合物等の難燃剤は紫外線重合を阻害するので、これらの難燃剤を配合した紫外線重合型粘着剤組成物は紫外線を照射しても重合しない。従って、得られた粘着テープはべたつきがはげしく、耐熱性のない、高温に晒されると短時間で黄変し劣化する。
【０００４】〔本発明の目的〕電気・電子機器に要求されるＵＬ９４の規格を満足し、耐熱性及び接着強度に優れた２００μｍ以上の厚みを有する粘着テープを得る。
【０００５】
【課題を解決するための手段】優れた紫外線重合型難燃性粘着剤を得るべく鋭意研究の結果、芳香族臭素化合物は紫外線に安定で、（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーを主成分とする紫外線重合型粘着剤組成物に配合してもても光重合反応を抑制せず、かえって促進する傾向があり、粘着剤の架橋剤としても作用せず優れた粘着性を示し、粘着剤を黄変しないことを見出した。
【０００６】アルキル基の炭素数が４～１４個の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー、この（メタ）アクリル酸エステルモノマーと共重合可能な単官能モノマー、分子量３００以上の多官能オリゴアクリレート及び光重合開始剤からなる紫外線重合型粘着剤組成物に芳香族環を臭素化した芳香族系の難燃剤と三酸化アンチモンを配合する。
【０００７】芳香族臭素化難燃剤としては、ヘキサブロモベンゼンを基本骨格とし、ポリフェニル誘導体が効果を示す。ポリフェニル誘導体を形成するフェニル基はすべて臭素化されている。たとえば、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルオキサイド、デカブロモジフェニルエタンなどをあげることができる。
【０００８】これらの難燃剤は、紫外線重合型粘着剤組成物を重合させる程度の紫外線の照射では分解しないので、紫外線重合して得た粘着テープは黄変しないし、粘着特性も優れたものである。臭素化芳香族難燃剤でもテトラブロモビスフェノールＡを使用して作った粘着テープは熱時に黄変し、粘着剤のタックがなくなる。脂肪族臭素化難燃剤であるトリス（２，３ジブロモプロピル）イソシアヌレートなどを配合した粘着剤組成物は、紫外線の硬化速度が速くなるが、硬化したテープは熱時に黄

変し粘着性が消失する。

【０００９】前記の臭素化芳香族難燃剤は、（メタ）アクリル酸エステルモノマーなどには殆ど溶解しないので、臭素化芳香族難燃剤はなるべく１０μｍ以下の微粉末にして（メタ）アクリル酸エステルモノマーを主成分とする粘着剤組成物によく分散させる必要がある。１０μｍ以下の臭素化芳香族難燃剤が市場から入手することができる。臭素化芳香族難燃剤は、粘着剤組成物の可燃性の成分１００重量部に対して臭素の量が１０～３０重量部に相当する量を使用する。また、三酸化アンチモンの粉末を粘着剤組成物の可燃性の成分１００重量部に対して５～２０重量部併用すると難燃性の効果が助長される。

【００１０】粘着剤組成物は予備重合したプレポリマーに臭素化芳香族難燃剤及び三酸化アンチモン配合する。プレポリマーに難燃剤及び三酸化アンチモンは分散しにくいので衝撃式高速分散機（ナノマイザー）を用いて充分に分散する必要がある。難燃剤が均一に分散していない粘着剤組成物から作った粘着テープは、難燃性にむらが生じ、外観も不均一できたない。そこで、本発明では難燃剤及び三酸化アンチモンは分散を次のようにする。予備重合体（プレポリマー）の粘度を１２００～２５００ｃｐｓにする。難燃剤及び三酸化アンチモンを同重量のモノマーで濡らしてから配合する。回転羽根の撹拌では分散しにくいので。衝撃式高速分散機（ナノマイザー）を使用する。チクソ性を付与するために微粉末シリカをプレポリマー１００重量部あたり２～７重量部添加する。

【００１１】アルキル基の炭素数が４～１４個の（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、３，５，５トリメチルヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリール（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、エトキシ（メタ）アクリレート、ブトキシ（メタ）アクリート、フェノキシ（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートから選んでもよい。

【００１２】前記共重合可能なエチレン性不飽和結合基を含む単量体は次の各群から少なくとも一種を選んで使用する。

①（メタ）アクリル酸、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリート、グリシジル（メタ）アクリート等の極性基を有する単量体からなる群。

【００１３】②ノニルフェノキシポリエチレングライコールアクリレートやノニルフェノキシポリプロピレングライコールアクリレート等のオリゴエステルアクリレートからなる群。

【００１４】分子量３００以上の多官能オリゴアクリレートは、ビニル基の間に炭素を１０個以上含むもので、例えば、エンネアエチレングライコールジアクリレート（新中村化学工業社製、ＮＫエステルＡ－４００等）、テトラデカエチレングライコールジアクリレート（新中村化学工業社製、ＮＫエステルＡ－６００等）のポリアルキレングライコールのジアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールＡジアクリレート（共栄社油脂化学工業社製、ＢＰ－４ＥＡ等）、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールＡジアクリレート（共栄社油脂化学工業社製、ＢＰ４ＰＡ等）、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート（共栄社油脂化学工業社製、ＴＰＭ－６ＥＯ－３Ａ等）、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグライコールジアクリレート（日本化薬工業社製、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＭＡＮＤＡ等）及びその誘導体（日本化薬工業社製、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＨＸ－２２０、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＨＸ－６２０等）などがあげられる。また、オリゴエステルアクリレートやオリゴウレタンアクリレートも使用できる。

【００１５】光重合開始剤は、アセトフェノン系又はベンゾイン系のものが最適で、例えば一般に市販されている４－フェノキシジシクロアセトフェノン、４－ｔ－ブチルージクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルーテル、ベンジルジメチルケタール等やこれらの混合物があげられる。

【００１６】

【実施例】以下、実施例に基づき具体的に説明する。

〔実施例１〕２－エチルヘキシルアクリレート９ｋｇ、アクリル酸１ｋｇからなる混合モノマーに光重合開始剤２－ヒドロキシ２－メチル－１－フェニルプロパン１－オン（ダロキュア１１７３、メルク社製）を１．５ｇを溶解した。このモノマー混合液をシャッター機構をもつ光重合装置に入れ、窒素ガスを吹き込むことによって窒素置換を行った。続いてモノマー混合液の温度を３０℃にし、撹拌しながら紫外線を１０秒間照射し、シャッターを作動させ照射を停止した。モノマー混合液の温度は直ちに上昇し始め、約３０秒後には３０．５℃になった。その後５秒間照射と３０秒間停止を繰り返し、２３℃において１８００ｃｐｓの粘度の予備重合物を製造した。

【００１７】〔粘着剤組成物の調製〕２－エチルヘキシルアクリレートモノマー４．５ｋｇとアクリル酸０．５ｋｇからなる予備重合物に、平均粒径７μｍのヘキサブロモベンゼン（ＡＦＲ－１００１旭硝子（株）製）４ｋｇと三酸化アンチモンの粉末１ｋｇを加えペースト状に分散させた。更に、予備重合物５ｋｇ、分子量３１２の

ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルジアクリレート〔ＫＡＹＡＲＡＤ　ＭＡＮＤＡ〕を２０ｇ、光重合開始剤２－ヒドロキシ２－メチル－１－フェニルプロパン１－オン〔ダロキュア１１７３〕を１５ｇを加え撹拌後、衝撃式分散機（ナノマイザー）にてヘキサブロモベンゼンと三酸化アンチモンを十分に分散させ、紫外線重合型難燃性粘着剤組成物を得た。

【００１８】〔粘着テープの製造〕前記紫外線重合型難燃性粘着剤組成物を用いて、以下のように粘着テープを製造した。まず、両面をシリコーンではく離処理した透明な厚さ５０μｍのＰＥＴフィルムをベースとしたはく離シートに、厚さ約０．４mmになるように紫外線重合型難燃性粘着剤組成物を塗工した。更に、その上に、片面をシリコーンではく離処理した厚さ５０μｍの透明なＰＥＴフィルムを重ね、２本のロール間で圧縮し、粘着剤組成物層の厚さが均一な０．４mmの積層物を得た。

【００１９】次に、捕虫用蛍光ランプ（主波長３５２ｎｍ、０．４４mW／ｃｍ^2）を６０mm間隔で並べ、被照射体に対して２００mmの高さから約２．００mW／ｃｍ^2の紫外線照射を行えるようにした照射炉の中で、前記積層物に紫外線を６０秒間照射した。更に、高圧水銀ランプ（主波長３６５ｎｍ、出力８０W／ｃｍ）を使用して、照射強度３５．５mW／ｃｍ^2で３０秒間、紫外線を照射して硬化させた。片面はく離処理した５０μｍのはく離ＰＥＴフィルムをはがすことにより、厚さ０．４mmの粘着テープを得た。

【００２０】得られた粘着テープの評価を次のように行った。

（１）重合率の測定

粘着テープを約１ｇ精秤し、１２０℃、５mmＨｇに２時間放置した後の重量減少量を未反応のモノマー量と見なして重合率を算出した。その結果、９９．５％の結果が得られた。

【００２１】（２）ＵＬ９４燃焼性の評価

幅１３mm、長さ１３０mmの大きさに切断した粘着テープを試料を使い、ＵＬ９４の規格に従って評価した。その結果、ＵＬ９４Ｖ０の実力を満たす粘着テープが得られた。

【００２２】（３）粘着テープの安定性試験

粘着テープを５０mm×５０mmの大きさに切断して、１５０℃の空気循環式オーブンの中に１時間放置し変色の程度を観察した。その結果、初期に比べ黄変しなかった。

【００２３】（４）耐熱保持力の測定

ＪＩＳ　Ｚ　０２３７の保持力の測定方法に準じて行った。この場合、被着材としては２８０番の耐水研磨紙で研磨した厚さ２mmのステンレス板と厚さ０．０５mmのアルミニウム箔を使用した。粘着剤と被着材であるステンレス板との接着面積は２５×２５mmとし、アルミニウム箔に対する面積は２５mm×５０mm以上とし，ステンレス板への接着面積を小さくし、ステンレス板より荷重をかけた場合にズレるようにした。測定は、粘着テープの紫外線が照射された面の１８０℃における耐熱保持性を評価した。荷重１ｋｇで１時間後のズレた距離は０．１mmであった。

【００２４】（５）接着強度の測定

被着材として、２８０番の耐水研磨紙で研磨した厚さ２mm、幅３０mm、長さ１２０mmのステンレス板を使用した。粘着テープを幅２０mm、長さ１００mmに切断して被着材に軽く貼り合わせた後、幅３０mm、長さ２００mmに切断した厚さ５０μｍのアルミ箔をバッキング材として約２ｋｇの荷重のローラを１往復させて接着した。接着後、２３℃に４８時間放置し、引き剥がし速度３００mm／分でアルミ箔を９０度方向にはく離した所、４．８ｋｇｆ／ｃｍのはく離強度を得た。

【００２５】〔実施例２～５〕実施例１で使用したヘキサブロモベンゼン（ＡＦＲ－１００１　旭硝子（株）製）と三酸化アンチモンの量を表１のように変更し、実施例１と同様にして粘着テープを作り、評価した結果も表１に合わせて示した。

【００２６】〔実施例６〕実施例１で使用したヘキサブロモベンゼン（ＡＦＲ－１００１）をデカブロモジフェニルオキサイド（ＡＦＲ－１０２１　旭硝子工業（株）製）に変更した以外は、実施例１と全く同様にして粘着テープを製造し、評価した。それらの結果を同様に表１に示した。

〔実施例７〕実施例１で使用したヘキサブロモベンゼン（ＡＦＲ－１００１）の代わりにデカブロモジフェニルエチル（サイテックス　エチルコーポレーション社製）を使用して実施例１と全く同様にして粘着テープを製造し、評価した。それらの結果を同様に表１に示した。

【００２７】〔比較例１〕実施例１で製造した予備重合体を使用して、難燃剤と三酸化アンチモンの入らない粘着剤組成物を製造し実施例１と同様にして粘着テープを得た。この粘着テープの燃焼性試験をＵＬ９４に従って行ったところ、燃焼してしまった。

【００２８】〔比較例２〕実施例１において使用したヘキサブロモベンゼン（ＡＦＲ－１００１）の代わりに、脂肪族系の臭素化難燃剤（トリス（２，３－ジブロモプロピル）イソシアヌレートを使用して、実施例１と同様にして粘着剤組成物を作製し、紫外線を照射して粘着テープを作製した。その結果、粘着テープは紫外線の照射により黄変し、更に１５０℃の空気循環式オーブンの中に１時間放置したところ著しく黄変してしまい、実用に供するような粘着テープは得られなかった。

【００２９】〔比較例３〕難燃剤として塩素化パラフィン（塩パラ７０　塩素含有量７０％　味の素（株））を使用して、実施例１と同様にして粘着テープを得た。得られた粘着テープは紫外線の照射により黄変しており、粘着性性も乏しく、これも実用になるものではなかっ

た。

【００３０】〔比較例４〕難燃剤として塩素化燐酸エステル（ＣＲ９００　塩素含有量７０．７％　大八化学（株））を使用し実施例１と同様にして粘着テープを得た。その結果、得られた粘着テープは紫外線の照射により黄変し、粘着性も乏しいものだった。

【００３１】〔比較例５〕難燃剤として芳香族系のテトラブロモビスフェノールＡ（臭素含有量５８．８％　ＡＦＲ－１０１０　旭硝子（株））を使用した。実施例１と同様にして粘着剤組成物を製造したが、粘着剤組成物中の臭素含有量を実施例１にあわせるためにＡＦＲ－１０１０を６ｋｇを配合した。実施例１と同様にして紫外線を照射して作った粘着テープは、重合率は９９．０％、ＵＬ９４Ｖ０に適合しなかった。配合した難燃剤が多いために粘着性が劣り、接着力も１．２ｋｇｆ／ｃｍと小さく、１５０℃の空気循環式オーブンに１時間保持すると黄変してしまった。

【００３２】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、電気・電子機器に使用する高分子材料の難燃性のグレードＵＬ９４Ｖ０を満たす無溶剤型粘着剤組成物と粘着テープを得ることができる。粘着テープは耐熱凝集力にすぐれている。また接着強度も強く構造部材の接着に使用することができる。無溶剤粘着剤であるので、厚さの厚い粘着テープを得ることができる。紫外線硬化型で無溶剤粘着剤であるので、環境汚染の少ない、安価で火災の発生の恐れもない粘着テープの製造ができる。

【表１】

	難燃剤	（ｋｇ）	三酸化アンチモン（ｋｇ）	重合率（％）	ＵＬ９４	安定性	耐熱保持力（ｍｍ）	接着力（kgf/cm）
実施例１	AFR-1001	4	1	99.5	V0相当	無変色	0.1	4.65
実施例２	AFR-1001	5	1	99.7	V0相当	無変色	0.1	4.25
実施例３	AFR-1001	3	1	99.5	V0相当	無変色	0.2	4.40
実施例４	AFR-1001	2	1	99.2	V0相当	無変色	0.3	4.05
実施例５	AFR-1001	4	0.5	98.8	V0相当	無変色	1.0	4.15
実施例６	AFR-1021	4	1	99.0	V0相当	無変色	0.5	4.55
実施例７	ﾀｲﾃｯｸｽ8010	4	1	99.0	V0相当	無変色	0.2	4.35

注）AFR-1001　ﾍｷｻﾌﾞﾛﾓﾍﾞﾝｾﾞﾝ　臭素含有量　８７．０％
AFR-1021　ﾃﾞｶﾌﾞﾛﾓｼﾞﾌｪﾆﾙｴﾀﾝ　臭素含有量　８３．３％
ﾀｲﾃｯｸｽ8010　ﾃﾞｶﾌﾞﾛﾓｼﾞﾌｪﾆﾙｴﾀﾝ　臭素含有量　８２．０％